

003881292

WPI Acc No: 1984-026830/ 198405

Cationic polymerisable radiation-setting resin compsn. - contains
polyepoxy resin, thermoplastic satd. polyester and photopolymerisation
initiator, for paints and ink vehicle

Patent Assignee: ASAHI DENKA KOGYO KK (ASAE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58217516	A	19831217	JP 8299827	A	19820610	198405 B
JP 90030326	B	19900705	JP 8299827	A	19820610	199031

Priority Applications (No Type Date): JP 8299827 A 19820610

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 58217516	A		7		

Abstract (Basic): JP 58217516 A.

The compsn. (I) contains 60-95 pts.wt. of at least one epoxy resin
(II) with at least one epoxy gp. 5-40 pts.wt. of a thermoplastic satd.
polyester resin (III) with average mol.wt. of 2,500-30,000, pref.
5,000-25,000, and a photopolymerisation initiator (IV) in 0.1-10
pts.wt. to 100 pts.wt. of the mixt. of (II) and (III). (IV) can release
a substance initiating cationic polymerisation by irradiation with
energy rays. (II) may contain 20-95, pref. 50-90, wt.% of alicyclic
epoxy resin having epoxy group on the alicyclic ring.

(I) can form a tough paint film of excellent adhesion, flexibility
and impact resistance, and is useful for paints or ink vehicles.

0/0

Derwent Class: A21; A23; A82; G02

International Patent Class (Additional): C08G-059/18; C08G-065/26;
C08L-063/00; C09D-003/58

RECEIVED
JUL 24 2003
GROUP 1700

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT (KOKAI)

NO. 58-217516

Title of the Invention: Energy Radiation Curing Resin
Composition

Application No.: 57-99827

Filing Date: June 10, 1982

Publication Date: December 17, 1983

Applicant: Asahi Denka Co., Ltd.

Priority claimed: none

RECEIVED
JUL 24 2003
GROUP 1700

[Scope of Claims for Patent] (Excerpt)

1. A cationically polymerizable energy radiation curing resin composition comprising

(a) 60 to 95 parts by weight of one or more epoxy resins having at least one epoxy group on a molecule,

(b) 5 to 40 parts by weight of a thermoplastic saturated polyester resin having an average molecular weight of 2,500 to 30,000,

(c) 0.1 to 10 parts by weight, on the basis of 100 parts by weight of a mixture of (a) and (b), of a photopolymerization initiator which releases a substance which initiates a cationic polymerization on exposure to energy radiation.

[Detailed Description of the Invention] (Excerpt)

Optionally, a cationically polymerizable energy radiation curing resin composition of the present invention can contain a polyether polyol compound in order to improve the properties of the coating composition or coating film, etc.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—217516

⑪ Int. Cl.³
C 08 G 59/18
65/26
// C 09 D 9/58

識別記号

庁内整理番号
6958—4 J
8319—4 J
6516—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ エネルギー線硬化性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭57—99827

⑯ 出 願 昭57(1982)6月10日

⑰ 発 明 者 佐藤忠彦

東京都荒川区東尾久7丁目2番
35号旭電化工業株式会社内

⑱ 発 明 者 大川和夫

東京都荒川区東尾久7丁目2番

35号旭電化工業株式会社内

⑲ 発 明 者 大内康行

東京都荒川区東尾久7丁目2番

35号旭電化工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番
35号

㉑ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1 発明の名称

エネルギー線硬化性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1 必須成分として、

(a) 1分子中に少くとも1ヶ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の1種又は2種以上60～95重量部

(b) 平均分子量2,500～30,000の熱可塑性飽和ポリエステル樹脂5～40重量部

(c) エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出する光重合開始剤、

(a)、(b)の混合物100重量部に対して0.1～10重量部

を含有することを特徴とするカチオン重合系エネルギー線硬化性樹脂組成物。

2. (a)成分のエポキシ樹脂が脂環式環上にあるエポキシ基のある脂環族エポキシ樹脂を20～95重量%含有するものである特許請求の範囲第1項記載のカチオン重合系エネルギー線硬化

性樹脂組成物。

3. (a)成分のエポキシ樹脂が脂環式環上にエポキシ基のある脂環族エポキシ樹脂を50～90重量%含有するものである特許請求の範囲第2項記載のカチオン重合系エネルギー線硬化性樹脂組成物。

4. (b)成分の熱可塑性飽和ポリエステル樹脂の内平均分子量が5,000～25,000の範囲にある特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載のカチオン重合系エネルギー線硬化性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はカチオン重合系のエネルギー線硬化性樹脂組成物に関するものであり、必須成分としてエポキシ樹脂、熱可塑性飽和ポリエステル樹脂及び光重合開始剤を含有することにより、優れた密着性、可とう性、耐衝撃性、等を有する強靱な塗膜を与えるカチオン重合系のエネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。

紫外線又は電子線等のエネルギー線硬化性樹

脂組成物は省エネルギー、省資源、省スペース、公害対策などの面から注目され、インキ、塗料、ワニス分野での積極的な研究開発が行なわれている。これに伴って塗膜性能面での要求も高まり、塗料分野でも従来の溶剤型塗料と同等あるいはそれ以上の塗膜性能を有したエネルギー硬化性樹脂組成物が要求されているが必ずしも満足なものが得られていない。

本発明者らはエネルギー硬化性樹脂組成物に関して、基材に対する密着性と可とう性を有する強靱な塗膜を与えるカチオン重合系のエネルギー硬化性樹脂組成物を製造すべく種々の研究を重ねたところ、特に熱可塑性飽和ポリエステル樹脂を含有するエポキシ系樹脂組成物が優れた硬化塗膜を与えることを見出し、本発明を完成した。

本発明の目的は優れた塗膜物性、特に各種基材に対する優れた密着性、可とう性、耐衝撃性、耐久性を有する強靱な塗膜を与えるカチオン重合系のエネルギー硬化性樹脂組成物を提供する

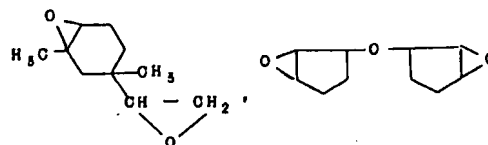
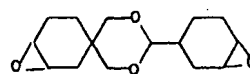
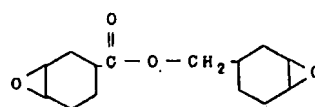
ることにある。詳しくは本発明の目的は特にワニス、塗料、インキのビビクル、被覆剤等に適用したカチオン重合系エネルギー硬化性樹脂組成物を提供することにある。

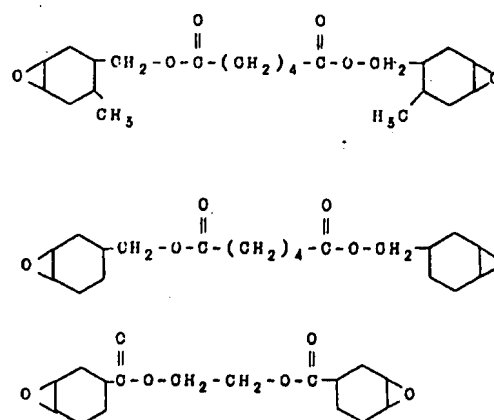
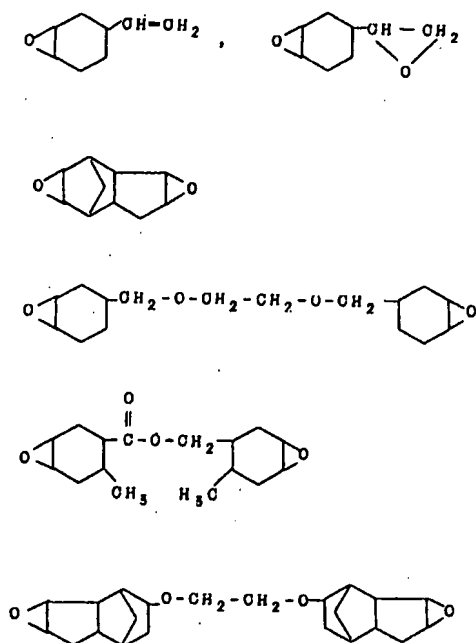
本発明のカチオン重合系のエネルギー硬化性樹脂組成物は必須成分として、(a) 1分子中に少なくとも1ヶ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の1種又は2種以上60～95重量部、(b) 平均分子量2,500～30,000の熱可塑性飽和ポリエステル樹脂5～40重量部、および(c) エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出する光重合開始剤、(a)、(b)の混合物100重量部に対して0.1～10重量部を含有させたものである。

先ず、本発明組成物の構成要素の主体となる1分子中に少なくとも1ヶ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)とは光重合開始剤の存在下、エネルギー線照射により高分子化又は架橋して塗膜を形成する従来公知のエポキシ系樹脂組成物で、かかるエポキシ系樹脂組成物に使用され

るエポキシ樹脂としては従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。ここで芳香族エポキシ樹脂として好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール又はそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであつて、例えばビスフェノールA又はそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によつて製造されるグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂が挙げられる。また脂環族エポキシ樹脂として好ましいものとしては少なくとも1個の脂環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又はシクロヘキセン又はシクロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによつて得られるシクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。少なくとも1個の脂環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテルの代表例としては、水素添加ビスフェノールA又は

そのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によつて製造されるグリシジルエーテルが挙げられる。又、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物の代表例としては下記の式で表わされるものが挙げられる。





さらに脂肪族エポキシ樹脂として好ましいものは脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマーがあり、その代表例としては、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオール

のジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド)を付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフエノール又はこれらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル等も希釈剤として配合することができる。

本発明に使用するエポキシ系樹脂組成物はこ

れらの芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂又は脂肪族エポキシ樹脂を単独あるいは所望の性能に応じて広範囲に配合することができるが、エネルギー線硬化性、基材との付着性、の面から特に好ましいエポキシ樹脂組成物は脂環族エポキシ樹脂を主体とするものであり、前述したようなシクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物の如き脂環式炭素上にエポキシ基を有する脂環族エポキシ樹脂(例えば3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジベートの如き)が好ましくは20~95重量%の範囲内のもの、さらに好ましくは50~90重量%含有するものである。

なお、本発明に使用するエポキシ系樹脂組成物の構成成分として前述のエポキシ樹脂以外に環状エーテル類、ビニルエーテル類、ラクトン類、ビニル化合物等のカチオン重合性化合物を併用することもできる。

本発明のカチオン重合系エネルギー線硬化性樹脂組成物の必須成分である平均分子量2,500～30,000の熱可塑性飽和ポリエステル樹脂とは、有機酸類又はそのエステル類とアルコール類との反応により得られる熱可塑性を有する線状飽和ポリエステル樹脂である。原料となる有機酸類としては例えば、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、水素化又は塩素化フタル酸、セバシン酸、トリメリット酸、脂肪酸、ダイマー酸などが挙げられ、アルコール類としてはジエチレングリコール、ブチレングリコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどが代表例として挙げられる。

本発明に使用できる熱可塑性飽和ポリエステル樹脂としてはその平均分子量が2,500～30,000の範囲内にあるもので、好ましくは平均分子量が5,000～25,000の範囲内に

あるものであり、平均分子量が2,500未満では可とう性、密着性の効果が少なく、一方、平均分子量が30,000を超えるとエポキシ樹脂等に対する相溶性が低下すると共に密着性改良の効果が十分ではない。

有用な市販の熱可塑性飽和ポリエステル樹脂としては東洋紡バイロン（商品名）シリーズ（東洋紡績（株）から市販）、例えばバイロン103、200、300、500、560、600、630及びバイロンGK130、さらにバイテル（商品名）シリーズ（グットイヤー社から市販）、例えばバイテルPB-200、207などが挙げられる。

これらの必須成分としての熱可塑性ポリエステル樹脂は要求性能に応じて配合量を広範に変えることができるが、一般的には本発明組成物の樹脂分100重量部中に5～40重量部の範囲内で含有するのが適当で、5重量部未満では配合効果があらわれず、又40重量部より多いと本発明組成物の粘度上昇が著しいばかりでは

なく、エネルギー線硬化塗膜本来の性能が低下する傾向があり、特に好ましい配合量は5～30重量部である。

これらの熱可塑性飽和ポリエステル樹脂としては分子鎖末端にヒドロキシル基やカルボキシル基を有しているものが接着力改良に特に優れた効果を示す。

一方、本発明に使用されるエネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出する光重合開始剤としては特に限定されないが、特に好ましいものは照射により重合開始能のあるルイス酸を放出するオニウム塩である複塩の一群のものである。かかる光重合開始剤は基本的に一般式 $[R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d Z]^{+n} [MX_{n+m}]^{-m}$ 〔式中カチオンはオニウムであり、ZはN≡N、B, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, ハロゲン（たとえばI, Br, Cl）であり、 R^1, R^2, R^3, R^4 は同一でも異なつていてもよい有機の基である。a, b, c, dはそれぞれ0～3の整数であつてa+b+c+dはZの価数に等しい。Mはハロゲン化物錯体の中

心原子である金属又は半金属（metalloid）であり、B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co 等である。Xはハロゲンであり、nはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、mはハロゲン化物錯体イオン中のハロゲン原子の数である。〕で表わされる。

この様な光重合開始剤はそれ自身は公知であり、たとえばZがN≡Nであるジアゾニウム化合物は米国特許第3708296号、同第3949143号、同第3794576号等に記載されている。その他のオニウム系光重合開始剤はベルギー特許第828841号、同第828669号、フランス特許第2270269号、等に記載されている。

上記ジアゾニウム化合物は上記の米国特許第3708296号、同第3949143号等に記載されている方法で得る事が出来る。ZがB, Se, Teである化合物はJ. KnapczykらのJ. A. O. S., 91, 145 (1969)、A. L. MaycockらのJ. Organic Chemistry, 35, 48, 2532

(1970)、Goethals らの *Bul. Soc. Chim. Belg.*, 75, 546 (1964)、H.M. Leicstar らの *J.A.O.S.*, 51, 5587 (1929) 等に記載された方法で製造出来る。Z が P, N, As, Sb, Bi である代表的なオニウム塩は J. Goerdeler の *Methoden der Organischen Chemie*, 11/12, 591-640 (1958)、K. Sasse の同 12/1, 79-112 (1963) に記載された方法で製造出来る。Z がハロゲンである代表的なオニウム塩は O.A. Pittayna らの *Dokl. Akad. Nauk., SSSR*, 163, 383 (1965)、M. Drexler らの *J.A.O.S.*, 75, 2705 (1953) 等に記載の方法で製造出来る。また、ここでいうオニウム塩には米国特許第 4139655 号に記載されているチオビリウム等のビリリウム塩及び特開附 56-8428 号公報に記載されているアリールオキシスルホキソニウム塩等のオキシニウム塩も含まれる。

エポキシイドの重合を開始するに用いる等の出来る他の化合物の例はヨードホルム、 α, α -

塩化ビニル系樹脂、ブチラール系樹脂、ゴム系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、酸無水物系エポキシ樹脂硬化剤、顔料、染料、及び各種の塗料用添加剤などを配合して使用することができる。

さらに本発明に用いるカチオン重合系樹脂組成物には米国特許第 4156035 号に提案されているようにアクリレート又はメタクリレート化合物とカルボニル系光増感剤等を配合することによつて塗膜性能や硬化性を改良することも可能である。

本発明のエネルギー線硬化性樹脂組成物は基材表面に通常の方法、例えばロールコート、グラビアコート、グラビアオフセット、フローコーティング、スクリーン印刷、スプレー及び浸漬法などの塗装法で塗布することができる。その際、塗装性や基材への付着性を改善するために基材表面をアルコール処理、コロナ放電処理などの前処理を施したのち塗布したり、性能の低下等の弊害がない範囲内で該樹脂組成物に

特開昭58-217516(5)

ジブromoparaキシレン、ブromホルム、四氯化炭素、ヘキサクロロparaキシレン、及び、米国特許第 3895954 号に記載のその他の触媒、ビス(パーフロアルキルスルホニル)メタン塩、及び米国特許第 3586616 号、独国特許第 2419274 号等記載の如きスルホニルメタンのジアゾニウム塩等の有機ハロゲン化合物である。

これらの光重合開始剤は求められる硬化速度、適用される硬化方法に応じて適当な量を配合すればよく、一般的には本発明の硬化性組成物の樹脂分 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部が好ましい。

また、必要に応じて、本発明のエネルギー線硬化性樹脂組成物には本発明の効果を損わない限り、塗料もしくは塗膜の性質を改良するために前述記載のカチオン重合性物質以外のオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、石油樹脂、アルキッド系樹脂、ポリエステル系化合物、ポリエーテルポリオール系化合物、酢酸ビニル系樹脂、

有機溶剤を添加して塗布することができる。硬化塗膜の膜厚としては各種基材に対する要求性能により決まるが、0.1 ~ 20 μ 程度の範囲が適当であり、好ましくは 3 ~ 10 μ 程度である。本発明の硬化性樹脂組成物を各種基材に塗布し、硬化塗膜を形成するためのエネルギー線としては紫外線、電子線あるいは放射線などがあり、これらのうちで紫外線照射による方法が実用面からみても最も好ましい方法である。又、本発明の硬化性樹脂組成物による塗膜形成は基材を加熱処理した後、あるいは加熱処理しながら塗装するか、又は基材に該硬化性組成物を塗装後、加熱処理とエネルギー線照射を組合せることにより効果的に促進することもできる。更に該組成物の塗装に際して、粘度調整のために該エネルギー線硬化性樹脂組成物の性能の低下等の弊害がない範囲内で有機溶剤を使用することも可能である。

本発明のエネルギー線硬化性樹脂組成物は必須成分としてエポキシ樹脂、熱可塑性飽和ポリ

エステル樹脂及び光重合開始剤を含有することにより、塗装時の塗着性を改善できると同時に、各種基材に対する優れた密着性、可とう性、耐衝撃性、耐久性等を有する硬化塗膜が得られる。

即ち、本発明のエネルギー線硬化性樹脂組成物は各種基材表面に塗着硬化させた後、折り曲げ加工、成形加工、エンボス加工、ラミネート加工、及び印刷加工等の後加工を行なうことも可能である。さらに、硬化塗膜表面をコロナ放電処理などの前処理を行なった後、ラミネート、金属蒸着、印刷などの後加工もできる。本発明の硬化性組成物は例えば、農業用フィルム・シート、塩化ビニル化粧用フィルム、プラスチック粘着フィルム、磁気テープ用ポリエステルフィルム、真空蒸着用フィルム・シートなどの各種プラスチックフィルム・シート、包装紙、紙器、ラベル紙などの印刷加工紙及び金属箔、銅板、アルミ箔など各種基材に対する保護塗料、仕上げ塗料、被覆用塗料、中塗り塗料、下塗り塗料及びインキビヒクルなどとして使用できる。

下25mm/分の速度で通過させて紫外線照射を行ない、塗膜平滑性、密着性の優れた被覆ポリエステルフィルムを得た。次にこの被覆膜表面に真空蒸着法によつて金属コバルト薄膜を形成させた。このものの外観は鏡面光沢を有し、セロテープ剝離テストによる蒸着膜の剝離はみられなかつた。一方、熱可塑性飽和ポリエステル樹脂を配合しない上記組成物では該ポリエステルフィルムに対するセロテープ密着性テストでは被膜剝離がみられた。

実施例 2

3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3,4 - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート (エポキシ当量 131 ~ 143) 30 部、ビス (3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート (エポキシ当量 180 ~ 200) 40 部、1,4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル (エポキシ当量 125 ~ 143) 20 部、熱可塑性飽和ポリエステル樹脂 (東洋紡績社製、商品名パイロン 300、分子量 20,000 ~ 25,000)

以下、実施例として本発明のエネルギー線硬化性樹脂組成物の代表的な例について更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によつて制約されるものではない。例中「部」は重量部を意味する。

実施例 1

3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3,4 - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート (エポキシ当量 131 ~ 143) 65 部、1,4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル (エポキシ当量 125 ~ 143) 20 部、熱可塑性飽和ポリエステル樹脂 (東洋紡績社製、商品名パイロン 500、分子量 20,000 ~ 25,000) 15 部、シリコン系界面活性剤 0.5 部、及び光重合開始剤 PP-33 (旭電化工業社製) 3 部からなるエネルギー線硬化性樹脂組成物を酢酸エチル溶剤 20 部で希しやくして、磁気テープ用ポリエステルフィルム (厚さ 12 μ) の表面に膜厚 3 μ となるように塗布し、10mm の高さで設置した高圧水銀灯 (出力 80 W/cm², 4 KW)

10 部、シリコン系界面活性剤 1 部及び光重合開始剤 PP-33 (旭電化工業社製) 3 部からなるエネルギー線硬化性樹脂組成物を厚さ 120 μ の軟質塩化ビニルフィルム (ポリ塩化ビニル 100 部に対する可塑剤含有量 40 部) 表面に膜厚 4 μ となるように均一に塗布した。次に高圧水銀灯 (出力 80 W/cm², 4 KW) によりランプ下 10mm の距離を 20mm/分の速度で紫外線照射を行なうと硬化被膜の密着性、可とう性の優れた被覆軟質塩化ビニルフィルムが得られた。この被覆ビニルフィルムはサンシャインスーパーロングランウエザーメーターによる 500 時間の耐久性試験したあとも硬化被膜に微細なクラックや剝離現象がみられなかつた。

更に比較試験として、熱可塑性飽和ポリエステル樹脂を全く配合しない該エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて得られた被覆軟質塩化ビニルフィルムはウエザーテスト 300 時間で硬化被膜に微細のクラック発生が認められた。

実施例 3

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(エポキシ当量135~165)60部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート(エポキシ当量、131~145)30部、熱可塑性飽和ポリエステル樹脂(グッドイヤー社製、商品名バイテルPE-200 分子量15,000~20,000)10部、シリコン系界面活性剤0.5部、及び光重合開始剤PP-33(旭電化工業社製)3部からなるエネルギー線硬化性樹脂組成物を100μmのポリカーボネートフィルムの表面に膜厚5μmとなるように塗布し、10cm高さに設置した高圧水銀灯(出力80W/cm, 4KW)下、10m/分の速度で通過させて紫外線照射による硬化被膜を得た。この被膜はセロテープによるゴパン目剝離テストにより優れた密着性を示した。

比較のため、熱可塑性飽和ポリエステル樹脂を含有しない該硬化性樹脂組成物で行なつたものはセロテープによるゴパン目剝離テストでは

性及び折曲げ加工性を示した。

さらに比較試験として、熱可塑性飽和ポリエステル樹脂を全く配合しない該硬化性樹脂組成物を用いて得られた塗装アルミシート板はセロテープ密着性は不十分であつた。

実施例5

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート(エポキシ当量131~145)70部、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(エポキシ当量450~500)15部、熱可塑性飽和ポリエステル樹脂(東洋紡績社製、商品名バイロン200, 分子量15,000~20,000)15部、青色顔料Heliogen Blue(BASF社製)12部、シリカ系添加剤2部及び光重合開始剤FC-508(ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング社製)4部から得られるエネルギー線硬化性インキ組成物をアクリル白色塗装板上に印刷し、15cm高さに設置した高圧水銀灯(出力80W/cm, 1KW)下で3秒

塗膜の剝離がみられた。

実施例4

ビスフェノールAジグリシジルエーテル(エポキシ当量180~200)20部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート(エポキシ当量131~145)45部、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(エポキシ当量125~143)20部、熱可塑性飽和ポリエステル樹脂(東洋紡績社製、商品名バイロンGK-130 分子量5,000~8,000)15部、シリコン系界面活性剤0.5部、及び光重合開始剤FC-508(ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング社製)4部からなるエネルギー線硬化性樹脂組成物を酢酸エチル溶剤25部で希釈し、アルミシート板(0.2mm/m)に約6μmの厚さに塗装し、15cmの高さに設置した高圧水銀灯(出力80W/cm, 1KW)下で2秒間照射して塗膜を硬化させた。このアルミ板に塗布した硬化被膜は優れたセロテープ密着

間照射して乾燥させた。この硬化インキは該塗装板に対してゴパン目セロテープテストで良好な密着性を示した。

比較試験として、熱可塑性飽和ポリエステル樹脂を全く配合しないエネルギー線硬化性インキ組成物を用いて得られた該印刷塗装板はセロテープテストでは良好な密着性を示さなかつた。

出願人代理人 古 谷 繁